Methode

zur

Molekulargewichts-Bestimmung

in

concentrirter Schwefelsäure.

Preis-Arbeit

verfasst und der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

am 6. Juni 1901

von

Eduard Moufang

aus

Palermo.

ACAD. LIBRARY WURZ.

Würzburg.
Buchdruckerei Alexander Borst.
1901.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549806_0276

Methode

zur

Molekulargewichts-Bestimmung

in

concentrirter Schwefelsäure.

Preis-Arbeit

von

Eduard Moufang.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Hantzsch im chemischen Institut der Universität Würzburg vom Juli 1900 bis Februar 1901 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. A. Hantzsch,

sowie auch Herrn Privatdocent **Dr. H. Ley,** für die mir bei dieser Arbeit gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Dem Andenken meines teuren Vaters
in Dankbarkeit gewidmet.

Preisaufgabe

1900—1901.

Es ist eine Methode zur Molekulargewichts-Bestimmung von Stoffen in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure auszuarbeiten, und vermittels derselben das bisher noch unbekannte Molekulargewicht verschiedener, nur in dieser Flüssigkeit löslicher Substanzen zu bestimmen.

Allgemeiner Teil.

Die Bestimmung des Molekulargewichts als einer fundamentalen Constanten für alle chemischen Probleme, war von jeher Gegenstand eingehendster Studien vieler Forscher gewesen. Wir besitzen heute eine Reihe trefflicher Methoden, um Stoffe im vergasten Zustand oder im Zustand der Lösung auf ihr Molekulargewicht hin zu untersuchen, so dass der Chemiker in der Regel nicht um eine Methode verlegen ist, falls er einen Stoff von unbekanntem Molekulargewicht vor sich hat.

Indessen gibt es doch eine ganze Reihe von Körpern, die sich nicht nur nicht vergasen lassen, sondern die auch in keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel, mit Ausnahme der concentrirten Schwefelsäure löslich sind, und bei denen deshalb noch keine direkte Molekulargewichts-Bestimmung vorgenommen werden konnte. Bei der Wichtigkeit einiger dieser Körper, wie z. B. Stärke, Cellulose etc., dürfte es daher wünschenswert erscheinen, auch für dieses Lösungsmittel, vor dem man bisher seiner unangenehmen Eigenschaften wegen zurückgeschreckt, eine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts auszuarbeiten.

Bevor wir uns nun zur Methode selbst wenden, sei hier der Begriff des Molekulargewichts kurz dargelegt:

Die Beobachtung, dass die Zustandsänderung, die in der Gleichung: $p. v = p_0. v_0. (1 + \alpha t)$

zum Ausdruck kommt, bei allen Gasen, einfachen oder zusammengesetzten, unabhängig von der chemischen Natur des Gases erfolgt, hat zu der plausiblen Anschauung geführt, dass allen Gasen die gleiche Constitution zukommt. Es wird dies bekanntlich durch die Avogadro'sche Hypothese zum Ausdruck gebracht, nach welcher in gleichen Raumteilen der verschiedensten Gase, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleichviel Moleküle enthalten sind. Wir folgern daraus, dass die Gasdichten den Molekulargewichten proportional sein müssen, dass also, nennen wir das Molekulargewicht des Wasserstoffs: H = 2, die Formel gilt:

$$M = 2\ D$$

d. h. das Molekulargewicht eines Körpers ist gleich seiner doppelten Gasdichte, bezogen auf H. So gelangen wir durch Messung eines Gases zur Kenntnis des Molekulargewichts. Nach dem Avogadro'schen Gesetz muss das von 1 Gramm-Molekül, genannt 1 Mol, eines beliebigen Gases erfüllte Volumen stets einen constanten, von der chemischen Natur des Gases unabhängigen Wert (= 22,33 l) besitzen. Wird diese Constante in die Gasgleichung:

$$p.\ v = p_0.\ v_0.\ (1 + \alpha\ t)$$

für v_0 eingesetzt, so lässt sich diese bekanntlich in der einfacheren Gestalt schreiben: $p.\ v = R.\ T.$

An der Hand dieser Zustandsgleichung kann man mit Ostwald eine exakte Definition des Molekulargewichts dahin geben: Das Molekulargewicht eines Stoffes ist diejenige Menge desselben, für die die Constante R in der Gasgleichung einen bestimmten, von der Natur des Gases unabhängigen Wert hat.

Es ist nun das grosse Verdienst van't Hoff's, die Gültigkeit der Zustandsgleichung: $p.\ v = R.\ T,$
welche alle Gasgesetze umfasst, auch für die Lösungen bewiesen zu haben, falls man an Stelle des Gasdruckes den osmotischen Druck einführt.

Unter dem osmotischen Druck in einer Lösung verstehen wir bekanntlich den Druck, den der gelöste Stoff ausüben würde, wenn man sich das Lösungsmittel entfernt und den gelösten Körper in demselben Volumen vergast denkt.

Aus der Gleichheit des Gasdruckes und osmotischen Druckes folgt nun, durch Uebertragung des Avogadro'schen Gesetzes auf verdünnte

Lösungen, dass in einem gleich grossen Volumen verschiedener Lösungen bei gleichem osmotischem Druck und gleicher Temperatur, eine gleiche Anzahl Moleküle vorhanden sein muss.

Es ist deshalb möglich, aus dem osmotischen Druck einer Lösung in derselben Weise das Molekulargewicht zu bestimmen, wie aus dem Gasdruck das Molekulargewicht des vergasten Körpers.

Die direkte Bestimmung des osmotischen Druckes stösst indessen in praxi auf grosse Schwierigkeiten, und es ist wiederum in erster Linie Raoult' und van't Hoff's Verdienst, wenn wir heute über eine Anzahl Methoden zur indirekten Messung des osmotischen Druckes verfügen: durch die relative Dampfdruckverminderung, die Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung, welche ein Lösungsmittel durch Zusatz fremder Substanz erfährt. Nennen wir, speziell für die Methode der Gefrierpunktserniedrigung, die uns für vorliegenden Fall besonders interessiert, und deshalb hier näher betrachtet werden soll, M das Molekulargewicht eines unbekannten Körpers, so ist dieses, wenn p^{gr} des Letzteren auf 1000 ^{gr} Lösungsmittel, eine Gefrierpunktserniedrigung von Δ erzeugt:

$$M = c.\frac{p}{\Delta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad I.$$

Der Faktor c ist eine von der Natur des Lösungsmittels abhängige Constante, die „molekulare Gefrierpunkts-Erniedrigung". Diese Grösse lässt sich nach folgender von van't Hoff aufgestellten Gleichung aus der latenten Schmelzwärme w und der absoluten Schmelztemperatur T berechnen:

$$c = \frac{0.02 \, . \, T^2}{w} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad II.$$

Man kann Gleichung I auch nach c auflösen, indem man dabei von Körpern mit bekanntem Molekulargewicht ausgeht, und so die Constante empirisch bestimmt.

Aus der Analogie zwischen Verdampfung und Lösung ergibt sich sodann eine weitere, von Nernst zuerst theoretisch und praktisch begründete Methode, wonach die relative Erniedrigung der Löslichkeit (Mischbarkeit), welche eine Flüssigkeit A, einer anderen B gegenüber durch Zusatz eines fremden Stoffes erfährt, direkt proportional ist der Anzahl Moleküle des gelösten Körpers C. Voraussetzung dabei ist, dass dieser Körper mit keiner der beiden

Flüssigkeiten reagiert, in B unlöslich ist, und dass die Löslichkeit von A in B nur wenige Prozente beträgt.

Bezeichnen wir mit M das unbekannte Molekulargewicht eines Körpers, mit L die Löslichkeit des reinen, mit L′ jene des mit m gr Substanz auf 100 gr Flüssigkeit versetzten Lösungsmittels, mit M_0 das Molekulargewicht des ersten Lösungsmittels, so ist:

$$M = M_0 \cdot \frac{m\ L'}{100\ (L—L')}$$

Fragen wir nun, welche von den genannten Methoden der Molekulargewichts-Bestimmung zur Lösung der vorliegenden Aufgabe speziell in Betracht kommt.

Auszuschalten ist die Methode der Siedepunktserhöhung in Anbetracht des hohen Siedepunkts der Schwefelsäure (ca. 320°) und der schon unterhalb dieser Temperatur stattfindenden starken Dissociation dieser Säure, die zweifellos eine Zerstörung der organischen Substanz zur Folge haben würde. Aus demselben Grunde wird die Methode der Dampfdruckverminderung nicht in Frage kommen, da man auch hier, wegen des bei gewöhnlicher Temperatur geradezu verschwindenden Dampfdruckes, bei höherer Temperatur arbeiten müsste. Es versprechen daher nur Erfolg: die Methode der Löslichkeitsverminderung und jene der Gefrierpunktserniedrigung. Beide Methoden wurden auch in obigem Sinne bearbeitet, wobei schon jetzt mitgeteilt werde, dass erstgenannte Methode, mangels eines geeigneten zweiten Lösungsmittels, leider zu keinem Ergebnis führte.

Ich lasse deshalb zunächst die Resultate der Methode der Gefrierpunktserniedrigung folgen.

Bekanntlich hat Beckmann (1888) zur praktischen Ausführung der Methode der Gefrierpunktserniedrigung einen Apparat construirt, der sich schnell eingebürgert hat und der bei seiner Einfachheit mit grosser Genauigkeit die Erstarrungstemperaturen zu messen gestattet.

Da mir der Beckmann'sche Apparat als Modell dienen sollte, scheint mir eine kurze Beschreibung desselben hier am Platze.

Die wesentlichsten Teile dieses Apparates sind folgende: Um ein starkwandiges Probierrohr mit seitlichem Stutzen ist mittels Kork ein etwas weiteres, als Kühlmantel dienendes Rohr befestigt. Ein in $^1/_{100}{}^{00}$ geteiltes, sogenanntes Beckmann'sches Thermometer

ist durch einen Kork auf das Gefriergefäss aufgesetzt. Um dieses Thermometer für grössere Temperaturintervalle brauchbar zu machen, je nachdem man mit Lösungsmitteln von höherem oder niederem Erstarrungspunkte arbeitet, läuft die Kapillare in einen Quecksilberbehälter aus, so dass sich durch geeignetes Erwärmen und Klopfen mehr oder weniger Quecksilber von dem Quecksilberfaden abtrennen und in den unteren Teil des Reservoirs bringen lässt. Als Rührer dient ein dicker Platindraht, der durch denselben Kork wie das Thermometer in die Flüssigkeit führt.

Es lag nun nahe, diesen Apparat auch zu vorliegendem Zwecke zu benutzen; in der That wurden auch eine Reihe von Versuchen mit ihm ausgeführt. Allein es zeigte sich sehr bald, wie zu erwarten war, dass der Apparat in dieser Form für Schwefelsäure als Lösungsmittel nicht brauchbar war, und zwar hauptsächlich aus folgenden Gründen.

Bekanntlich ist concentrirte Schwefelsäure äusserst hygroscopisch; sie lässt sich ferner in weit höherem Grade als Wasser weit unter ihren Gefrierpunkt abkühlen ohne zu erstarren, welche Eigenschaft, wie schon Beckmann fand, die genaue Bestimmung des Erstarrungspunktes fast unmöglich macht. Zahlreiche Vorversuche, bei denen die Eigenschaften und das Verhalten der concentrirten Schwefelsäure studiert werden sollten, bewiesen auch zur Genüge, dass eine constante Thermometereinstellung nicht zu erzielen war, sei es infolge von Wasseranziehung, sei es infolge zu starker Unterkühlung.

Bei diesen Eigenschaften der Schwefelsäure war es deshalb notwendig, in erster Linie bei den Versuchen nach Möglichkeit die Feuchtigkeit der Luft auszuschliessen, dann aber eine geeignete Vorrichtung zu schaffen, um unter Luftabschluss durch rechtzeitiges Einimpfen einer zu starken Unterkühlung vorzubeugen.

Vorarbeiten in dieser Richtung lagen von Beckmann vor.

So leitet Beckmann bei Versuchen mit hygroscopischen Lösungsmitteln, wie Eisessig, entweder trockne Luft durch den Apparat, oder er bewerkstelligt bei hermetisch abgeschlossenem Apparat das Rühren auf electro-magnetischem Wege.

Ein Nickelcylinder wird durch einen Electromagneten, der das Gefriergefäss in geeigneter Höhe in Hufeisenform umschliesst,

in der Weise als Rührer auf- und abwärts bewegt, dass in den Stromkreis ein Metronom eingeschaltet, dadurch der Strom selbstthätig geschlossen und geöffnet und so der Nickelcylinder vom Electromagneten angezogen und wieder abgestossen wird.

Was das Durchleiten trockner Luft durch den Apparat betrifft, so war dies bei Schwefelsäure als Lösungsmittel, auf Grund der Vorversuche, nicht genügend, um eine constante Thermometereinstellung zu erzielen. Von der obenbeschriebenen Rührvorrichtung musste ebenfalls abgesehen werden, da Nickel bekanntlich von Schwefelsäure angegriffen wird, Platin aber wegen seiner Unfähigkeit magnetisch zu werden, nicht an dessen Stelle gesetzt werden konnte. Ausserdem gestattete der Beckmann'sche Apparat in seiner ursprünglichen Form nur sehr schwierig ein Impfen, sollte derselbe während des Versuchs nicht geöffnet werden.

Es ist mir nun gelungen, den gewöhnlichen Beckmann'schen Apparat für meine Zwecke passend umzugestalten; ich gebe an der Hand folg. Skizzen (Seite 14) hier eine kurze Beschreibung desselben.

Vorausgeschickt sei, dass zur Fernhaltung der Luft die bekannten Quecksilberverschlüsse dienten, wie sie in Figur 2 ersichtlich sind. Den wesentlichsten Teilen nach besteht der Apparat aus: Thermometer, Rührer, Gefriergefäss, Impfstift und Kühlmantel. Als Thermometer dient ein gewöhnliches Beckmann'sches Thermometer, das in geeigneter Höhe unterhalb der Skala mit einer kleinen Kappe K versehen ist; diese taucht in den Quecksilbernapf N des Rührers. (Siehe Figur 2.) Der Rührer besteht aus einem cylindrischen Hartgummistück, dessen Bohrungen Figur 2 wiedergeben soll, und dem in die Wandungen desselben eingefügten eigentlichen Rührer aus Platin, den ich zwecks kräftigerer Wirkung an seinem unteren Ende in Schraubenlinien gewunden habe. Siehe Figur 1. Bezüglich des Gefriergefässes schien es mir vor allem erforderlich, für Thermometer und Rührer, für den Impfstift, sowie zur Einführung der zu untersuchenden Substanz, je gesonderte Oeffnungen an dem Apparate anzubringen. Dadurch glaubte ich, speziell im Bezug auf die Einführung der Substanz dem lästigen Umstande entgangen zu sein, dass sehr häufig geringe Mengen des zu untersuchenden Körpers am Thermometer, den Gefässwandungen u. s. w. hängen bleiben, und dann nur schwierig

heruntergespült werden können, namentlich wenn der Apparat nicht geöffnet werden soll; während so die Substanz direkt in das Lösungsmittel gelangt, vom Rührer erfasst und rasch gelöst wird.

Ferner schien es notwendig, bei der ölartigen Consistenz der Schwefelsäure, die Wirkung des Rührers möglichst auf die ganze Flüssigkeitsmenge gleichmässig zu verteilen. Diese aber musste bei nicht zu viel Lösungsmittel, wegen der Quecksilbersäule des Thermometers eine Höhe von mindestens 3 cm haben.

Auf Grund dieser Erwägungen und wiederholter Versuche gab ich dem Gefriergefäss schliesslich folgende, aus Figur 3 ersichtliche Form.

Ein senkrechter Kegelstumpf mit elliptischer Basis ist mit der Spitze nach unten gekehrt. Als oberen Fortsatz trägt derselbe in der Mitte ein weites Rohr (für Thermometer und Rührer), das an seinem oberen Ende mit einem Quecksilberbehälter, und in halber Höhe mit einem seitlichen Stutzen zum Einlauf der Schwefelsäure versehen ist. Rechts davon befindet sich ein seitlich gebogenes engeres Röhrchen zur Aufnahme des Substanzgefässchens, links ein kurzes gerades Rohr für den Impfstift.

Demselben hatte ich auf Grund der Vorversuche, die ein rechtzeitiges Einimpfen als Hauptbedingung bei dieser Methode erforderten, ursprünglich die in Figur 4 dargestellte Construction gegeben. Damit sollte ermöglicht werden, ohne den Apparat zu öffnen, im geeigneten Moment ein Partikelchen fester Schwefelsäure in die unterkühlte Flüssigkeit einzutragen. Dies geschieht auf folgende Weise: Man denke sich den Impfstift, wie ihn Figur 4, mittlere Skizze zum Gebrauche fertig darstellt, mittels Gummistopfen auf das kurze seitliche Rohr des Gefriergefässes aufgesetzt. Das kleine Gefäss A wird mit einer starken Kältemischung beschickt, die schon vor dem Gebrauch des Impfstiftes dessen einzelne Teile durchkälten soll. Alsdann lässt man, nachdem der Glasstab in dem Röhrchen R mit Hilfe der Schraube S in die Höhe geschraubt, einen Tropfen Schwefelsäure (oder eine Spur vor dem Versuch schon fester Schwefelsäure) in die enge Röhre R eintreten, und bringt durch Heben des Teiles T das Ende der Röhre R in halbe Höhe der Kältemischung. Dort wird die Schwefelsäure erstarren, resp. in gefrorenem Zustande verharren.

Durch Senken des Teiles T über das Niveau des Lösungsmittels im Gefriergefäss, und Herunterschrauben des Glasstabes, wird man die gefrorene Schwefelsäure ausstechen. Durch Wiederholung dieser Operation nach einem Versuche, kann man auf diese Art stets mit derselben Concentration arbeiten.

Indessen zeigte sich im Laufe der Versuche, dass an Stelle dieses etwas complicirten Impfstiftes ein einfacher, zu einer feinen Spitze ausgezogener Glasstab treten kann, mit Hilfe dessen man rasch eine Spur, vorher in einem Probirröhrchen erstarrter Schwefelsäure in die unterkühlte Flüssigkeit bringt.

Als Kühlmantel bediente ich mich eines Gefässes von derselben Form wie der Gefrierapparat. Der Abstand zwischen beiden Gefässen betrug ca. 1 cm.

Zur Aufnahme der Kältemischung, d h. in diesem Falle des reinen schmelzenden Eises, erwiesen sich zwei ineinander gestellte Bechergläser als recht brauchbar, da sich in diesen das Eis mehrere Stunden lang hielt. Ein Blechdeckel als oberer Abschluss der Bechergläser, mit einem Ausschnitt für den Kühlmantel versehen, gestattet mittels eines durch eine seitliche Oeffnung gesteckten Rührers die Kühlflüssigkeit von Zeit zu Zeit durcheinander zu rühren.

Als Substanzröhrchen verwendete ich ein rechtwinklig gebogenes Wägeröhrchen, aus dem sich durch geeignetes Aufwärtsdrehen die Substanz zumal in Pillenform quantativ in den Apparat einführen lässt.

Darstellung der hundertprocentigen Schwefelsäure.

Für die nachfolgenden Versuche gelangte eine Säure zur Anwendung, welche von den verschiedensten Bezugsquellen geliefert, nie absolut hundertprozentig war. Infolgedessen musste ich mir eine solche selbst herstellen, was auf folgende Weise geschah.

Von einem der käuflichen Kolben, die ca. 250 gr Schwefeltrioxyd enthalten, wurde die Kuppe des Halses abgesprengt, der Kolben umgekehrt in ein weithalsiges Pulverglas gesteckt, das eine abgewogene Menge reiner conc. Schwefelsäure von genau bestimmtem Gehalte enthielt, so dass die Mündung des Kolbens unter die Säure tauchte. Die abgewogene Menge Schwefelsäure

war so berechnet, dass 250 gr Schwefeltrioxyd diese auf etwas mehr als hundert Procent ergänzte. Das Ganze war unter einer grossen Exsiccatorglocke vor Luftfeuchtigkeit geschützt.

Nach etwa 18 Stunden, oder aber, wenn man schon vorher den Kolben möglichst mit conc. Schwefelsäure anfüllte, nach etwa 10 Stunden, war der Inhalt des Kolbens vollständig gelöst, indem sich letzterer selbsthätig vollsog und wieder entleerte.

Nach Massgabe der Analyse wurde die so erhaltene, mehr als hundertprocentige Säure durch Zusatz verdünnterer Schwefelsäure von bekanntem Gehalte gerade auf hundert Procent gebracht.

Zum Aufbewahren und zur Verwendung dieser Säure bedurfte es eines geeigneten luftdichtschliessenden Gefässes. Als solches diente eine aus säurebeständigem Glase gefertigte Spiritusflasche von etwa 2 Lt. Inhalt, mit seitlich am Boden angebrachtem Tubus.

In diesen Tubus, sowie in den Hals der Flasche war ein mit Glashahn versehener Stopfen ätherdicht eingeschliffen.

Um dieser Flasche ohne Anziehung von Wasser ein bestimmtes Volumen der Säure entnehmen zu können, war an dem seitlichen Glashahntubus eine Pipette angeschmolzen, die ihrerseits mit zwei ätherdichten Glashähnen versehen war. Siehe Figur 1. Die bei der Entnahme der Säure nachströmende Luft, wurde durch ca. 50 cm lange an der Flasche, sowie der Pipette angebrachte Phosphorpentoxyd-Röhren getrocknet.

Das Arbeiten mit dem Apparat

geschieht in folgender Weise:

Nachdem das Gefriergefäss durch einen gut getrockneten Gummistopfen mit der Pipette verbunden, und mit Hilfe einer Klammer am Stativ befestigt ist, gibt man, um die Luft abzuschliessen, in die Rinne U etwas Quecksilber setzt das Hartgummistück darauf und fügt das gleiche Quantum Quecksilber in die obere Rinne N desselben. Nun steckt man das Thermometer, das vorher in geeigneter Höhe mit der kleinen Kappe K versehen wurde, durch die Hartgummiröhre in das Gefäss und befestigt dasselbe ebenfalls mit einer Klammer am Stative. Dabei darf die Thermometerkappe mit dem Hartgummistück nicht in Berührung, sondern etwa in 1 mm Abstand sein, während letzteres

auf dem Gefriergefässe lose aufsitzt und durch eine umgelegte Transmissionsschnur mittels Turbine in Umdrehung versetzt wird. Der Rührer darf selbstverständlich am Thermometer nicht reiben; auf eine exakte Zusammensetzung des Apparates ist, besonders in dieser Richtung, Rücksicht zu nehmen.

Alsdann setze man in den linken Stutzen den Impfstift und verschliesse die rechte seitliche Röhre durch einen Gummistopfen mit einem sogenannten Bunsen'schen Ventil.

Die Schwefelsäure lasse man nun derart einfliessen, dass man erst durch Oeffnen des Hahns 1 und 2, und gelindes Saugen am Gummischlauche die Säure bis zur Marke in die ausgewogene Pipette eintreten lässt, sodann 1 schliesst und 3 öffnet. Man wähle zweckmässig den Inhalt der Pipette so, dass derselbe gerade 50 ^{gr} Schwefelsäure entspricht.

Unterdessen wäge man die nach Beckmann's Vorschrift in Pillenform gebrachte Substanz in einem rechtwinklig gebogenen Wägeröhrchen ab, vertausche, sobald die Säure vollständig ausgelaufen ist (was ca. 4 Minuten beanspruchen soll) letzteres mit dem Bunsen-Ventil, und der Apparat ist zum Gebrauche fertig.

Zweckmässig kann man, um den Versuch zu beschleunigen, zu Anfang die Schwefelsäure direkt, ohne Kühlmantel, in Eiswasser bis einige zehntel Grade über den Gefrierpunkt abkühlen, um dann erst, nachdem das Gefäss sorgsamst abgetrocknet ist, den Kühlmantel zu verwenden.

Beim Arbeiten selbst ist hauptsächlich darauf zu achten, dass sich die Säure nur wenige zehntel Grade unterkühlt, während der Rührer in mässigem Tempo arbeitet. Ist das Thermometer z. B. $^{5}/_{10}{}^{0}$ unter den Erstarrungspunkt der Schwefelsäure gesunken, so trägt man möglichst rasch eine Spur schon vor dem Versuche gefrorener Schwefelsäure in die unterkühlte Flüssigkeit ein. Dieses Impfen kann auf folgende Art geschehen.

Man stellt sich zwei gleich grosse, zu feiner Spitze ausgezogene Glasstäbe her, und versieht beide mit gleich grossen Gummistopfen. Der eine von diesen Impfstiften *a* verschliesst während des Versuchs das kurze seitliche Rohr des Gefriergefässes. Der zweite Impfstift *b* sitzt auf einem kleinen, mit conc. Schwefelsäure zur Hälfte angefüllten Probirröhrchen, so dass die feine

Spitze des Impfstiftes gerade in die Flüssigkeit taucht. Dieses Probirröhrchen hat man schon vor dem Versuche in eine sehr starke Kältemischung gebracht, wo durch öfteres heftiges Schütteln und Reiben, (eventuell Einführen einer Spur fester Pyroschwefelsäure) die Schwefelsäure sehr bald gefrieren wird. Durch rasches vorsichtiges Vertauschen der beiden Impfstäbe (man achte sehr darauf, dass nur eine Spur fester Schwefelsäure an „*b*" haftet) wird man den Anstoss zum langsamen Gefrieren des Lösungsmittels geben; gleichzeitig lasse man den Rührer rascher drehen.

Das Thermometer stellt sich im allgemeinen ziemlich langsam ein; besonders gegen Ende dürfte ein häufiges Klopfen das Einstellen zweckmässig unterstützen.

Nachdem man eine Bestimmung beendet hat, löse man die Klammer vom Thermometer, entferne die Transmissionsschnur und nehme Hartgummistück samt Thermometer heraus; spüle Platinrührer sowie Thermometer erst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit reinem Wasser tüchtig ab und trockne nach Möglichkeit ab. Alsdann ziehe man das Thermometer aus dem Hartgummistück vorsichtig heraus und reibe dasselbe mit einem Leder trocken, während der Platinrührer, nachdem das Quecksilber ausgeleert ist, über der Bunsen-Flamme ausgeglüht wird.

Das Gefriergefäss wird, nachdem man Kältemischung, Kühlmantel u. s. w. entfernt hat, abgenommen, die Schwefelsäure aus dem seitlichen, gebogenen Ansatzrohr ausgegossen, während man gleichzeitig das Quecksilber in einem kleinen Becherglase auffängt. Man spüle zuerst einigemale mit verdünnter Schwefelsäure nach, sodann nacheinander mit destilliertem Wasser, Alkohol, Aether, und blase schliesslich aus.

Der kleine Impfstift, sowie sämmtliche beim Arbeiten ververwendete Gummistopfen sind bei Nichtgebrauch im Exsiccator trocken zu halten.

Experimenteller Teil.

Vor der Besprechung der Einzelversuche sei einiges über die Eigenschaften, das Verhalten u. s. w. der hundertprocentigen Schwefelsäure mitgeteilt.

Die nach obiger Angabe hergestellte Schwefelsäure war nach der Analyse: 99.92 %ig. Analyse: Es wurden 4.0060^{gr} H_2SO_4 auf 1 Lt. Wasser verdünnt, und die so verdünnte Schwefelsäure mit Soda titrirt.

10 ccm $\frac{N}{10}$ HCl (Kahlbaum) verbrauchten 11.60 ccm Na_2CO_3

40 ccm H_2SO_4 „ 37.88 ccm „

oder in 1 Lt. H_2SO_4 sind 4.0033^{gr} H_2SO_4 abs., was einem Fehler von 0.08 % entspricht.

Für den exakten Verschluss des Aufbewahrungsgefässes spricht vor allem die Thatsache, dass selbst nach 14 Wochen sich die Schwefelsäure nur sehr wenig geändert hat. Die Analyse ergab, dass die Säure noch 99.89 %ig war.

Bei 20° fand ich das spec. Gewicht = 1.831; Marignac das spec. Gewicht = 1.832 bei derselben Temperatur.

Den Gefrierpunkt bestimmte ich zu + 5.34°; Lunge gibt letzteren zu + 6.79°, Marignac zu + 10.5° an. Worauf diese erheblichen Differenzen beruhen, vermag ich nicht anzugeben.

Die Constante C, die molekulare Gefrierpunkts-Erniedrigung berechnet sich aus der latenten Schmelzwärme w = 0.43 nach Berthelot, und der absoluten Schmelztemperatur T = (273 + 5.34)

= 278.34 nach der van't Hoff'schen Formel

$$C = \frac{0.02 \cdot T^2}{w} = 36.03$$

während mehrere Versuche für die Constante im Mittel den Wert = 32.92 ergaben

Dies entspricht einer Differenz von 8.6 %. Die wasserfreie Schwefelsäure besitzt bekanntlich eine beträchtliche Leitfähigkeit, was schon aus den Messungen von Kohlrausch, sowie aus meinen eigenen Messungen hervorgeht, die allerdings einen mehr orientirenden Charakter tragen, und auf deren detaillirte Wiedergabe verzichtet werden soll. Diese beträchtliche Leitfähigkeit lässt den Schluss zu, dass in der conc. H_2SO_4 sehr viele Moleküle eine electrolytische Dissociation erlitten haben, etwa im Sinne der Gleichung:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{HSO_4},$$

eine Dissociation, welche sicher viele tausende Mal grösser ist als beim Wasser. Man sollte nun aus anderen Analogien mit stark sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln, wie Salpetersäure, auch bei der conc. Schwefelsäure eine stark dissociirende Kraft voraussetzen und vermuten, dass ionisirbare Körper, namentlich Salze und Säuren in Schwefelsäure weitgehend electrolytisch gespalten seien. Es müsste also, falls bei der Lösung der Salze und Säuren in conc. Schwefelsäure einzig und allein eine electrolytische Dissociation erfolgte, die kryoskopische Methode durch abnorm grosse Constanten ausgeprägt werden, da ja durch den Vorgang die Molekülzahl vermehrt und damit die Depression vergrössert wird. Es müssten die Molekulargewichte von Electrolyten erheblich kleiner gefunden werden, als der einfachsten Formel entspricht. Thatsächlich sind jedoch alle Molekulargewichte von Salzen sehr viel grösser gefunden worden, was sich nur dadurch erklären lässt, dass die Schwefelsäure als Lösungsmittel auf sehr viele Stoffe associirend einwirkt und dadurch die Molekülzahl verringert.

Selbst bei ausgesprochenen Electrolyten, wie Bariumsulfat, Kaliumbisulfat u. s. w. tritt die Association in den Vordergrund und überwuchert den entgegengesetzten Vorgang, die electrolytische Dissociation, falls dieselbe überhaupt stattfindet.

Diese Eigenschaft der Schwefelsäure, als Lösungsmittel auf den gelösten Stoff associirend zu wirken, ist höchst überraschend und regt andere Fragen an. So hätte es ein grosses Interesse, das dielectrische Verhalten der Schwefelsäure zu untersuchen und die Dielectricitätsconstante zu bestimmen. Aus der Grösse dieser Constanten wäre ein Schluss auf die Grösse der electrolytischen Dissociation möglich.

Im Folgenden gehe ich zu den Versuchen selbst über und gebe zunächst in einer kleinen Tabelle die zur Bestimmung der Constanten gefundenen Werte. Zur Feststellung dieser Constanten der molekularen Gefrierpunktserniedrigung dienten folgende Körper von bekanntem Molekulargewicht, bei welchen eine Einwirkung der conc. Schwefelsäure irgend welcher Art nachweislich nicht stattfindet, da sie aus ihrer schwefelsauren Lösung durch Wasser unverändert wieder ausgefällt wurden. Sie erwiesen sich auch deshalb als normal, weil sie eine Constante lieferten, die mit der theoretischen innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmt.

I. Körper zur Bestimmung der Constanten.

Angew. Menge H_2SO_4 = 100 gr bei allen Versuchen.

Substanz und Formel	Mol.-Gew.	Angew. Menge	Depression	Gefundene Constante
Phenantrenchinon: $C_{14}H_8O_2$	208	0.1173	0.177	32.90
„ „	„	0.1224	0.183	32.96
„ „	„	0.3188	0.494	33.42
Benzoësäure: $C_7H_6O_2$	122	0.0848	0.216	32.80
„ „	„	0.0914	0.234	32.91
„ „	„	0.2301	0.589	33.34
„ „	„	0.1011	0.250	33.08
Antrachinon: $C_{14}H_8O_2$	208	0.1068	0.163	32.12
„ „	„	0.3260	0.501	33.04
„ „	„	0.1443	0.212	32.69
Traubenzucker: $C_6H_{12}O_6$	180	0.8030	1.594	35.73
„ „	„	0.4660	1.001	38.67
„ „	„	1.6060	3.188	35.73

Man sieht aus den einzelnen Zahlen, dass relativ gute Uebereinstimmung herrscht zwischen Concentration und Depression. Abgesehen von den letzteren Versuchen mit Traubenzucker, die keinen grossen Anspruch auf Genauigkeit machen können, da schon während des Versuches allmähliche, wenn auch schwache Gelbfärbung zu beobachten war, liefern die übrigen Versuche für die Constante im Mittel einen Wert gleich 32.92. Letzterer wurde bei den nun folgenden Bestimmungen zu Grunde gelegt.

Die Methode verspricht also brauchbare Resultate zu liefern, um so mehr, als die Schwefelsäure durch eine hohe molekulare Gefrierpunkts-Erniedrigung ausgezeichnet ist, eine Eigenschaft, welche die Schwefelsäure als Lösungsmittel für Molekulargewichtsbestimmungen auf den ersten Blick begünstigt, da selbst schwer lösliche Körper relativ hohe Depressionen ergeben.

II. Anorganische Verbindungen.

Wasser: $H_2O = 18$. 100 gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.1378	0.734	51.8	$3 \times 18 = 54$	— 4.3
2.	0.1050	0.594	52.7	54	— 2.5
3.	0.0413	0.217	58.2	54	+ 7.2
4.	0.1114	0.626	58.6	54	+ 7.9
5.	0.1306	0.768	55.98	54	+ 3.6
6.	0.1312	0.807	53.52	54	— 0.9
7.	0.1482	0.865	56.4	54	+ 4.2
8.	0.1414	0.840	55.4	54	+ 2.5

Die Versuche ergaben, wie man sieht, das auffallende Resultat, dass das Wasser in conc. Schwefelsäure trimolekular ist. Natürlich kann das Wasser in diesem Lösungsmittel nicht in Form dieser trimolekularen Verbindung $(H_2O)_3$ als solcher vorhanden sein, sondern nur in Verbindung mit der Schwefelsäure, etwa von der Form $[(H_2SO_4)x \cdot (H_2O)_3]$.

Das Wasser wurde bei den ersten fünf Versuchen in sogenannten Schwanzkügelchen, deren Spitze in dem Lösungsmittel

durch den Rührer abgebrochen wurde, in den Apparat eingeführt. Bei den Versuchen fünf bis acht gelangte die sogenante Ostwald'sche Pipette zur Anwendung.

Sulfate.

Bariumsulfat: $BaSO_4 = 243$ 100 gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.1315	0.086	503.4	$2\times243=486$	+ 3.4
2.	0.0675	0.041	541.9	486	+ 10.3
3.	0.2101	0.142	487.1	486	+ 0.3

Kaliumbisulfat: $KHSO_4 = 136$ 100 gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.1532	0.179	281.7	$2\times136=272$	+ 3.4
2.	0.2046	0.230	286.2	272	+ 5

Bariumsulfat, das bekanntlich in concentrirter Schwefelsäure (wohl unter Bildung des sauren Sulfats) erheblich löslich ist, sowie Kaliumbisulfat zeigen also überraschender Weise in conc. Schwefelsäure eine Verdoppelung des Molekulargewichts, trotzdem die Sulfate bekanntlich in Wasser normal electrolytisch gespaltene Salze sind. Gerade hier kommt also die stark associirende Wirkung der Schwefelsäure deutlich zum Vorschein. Ob neben dieser Association auch eine Dissociation der Salze stattgefunden hat, mag dahingestellt bleiben; jedenfalls aber ist erstere bedeutend stärker, so dass letztere in ihrer Wirkung nicht mehr zu beobachten ist.

Tellur: $Te = 127.1$ 100 gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.	Fehler %:
1.	0.4760	0.597	262.5	$2\times127.1=254.2$	+ 3.3
2.	0.2386	0.325	241.3	254.2	— 5.3

Tellur erscheint also auch bimolekular. Bekanntlich wird in dieser roten schwefelsauren Lösung des Tellurs die Existenz einer

dem blauen Schwefelsesquioxyd S_2O_3 ähnlichen Tellurverbindung ($TeSO_3$) angenommen. Nach meinem kryoskopischen Befund erscheint es aber zweifelhaft, ob die Analogie so weitgehend ist; denn wenn in der Tellur-Schwefelsäure Molekülе ($TeSO_3)_2$ vorhanden wären, so müsste das bei der Bildung dieser Verbindung frei werdende Wasser doch eine weitere erhebliche Depression veranlassen, die nicht unbemerkt bleiben dürfte.

Arsentrioxyd, desgleichen Jod konnten leider wegen ihrer Unlöslichkeit in conc. Schwefelsäure nicht untersucht werden.

Phosphorige Säure: H_3PO_3 = 82 100 gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.5560	0.817	224.0	$3 \times 82 = 246$	— 9
2.	0.2786	0.410	223.7	246	— 10

Phosphorige Säure ist demnach als trimolekular aufzufassen. Ob sie in conc. Schwefelsäure in Form eines Esters vorhanden ist, war natürlich nicht zu entscheiden.

III. Organische Verbindungen von bekanntem Molekulargewicht.

A. Hydroxylverbindungen

sind, soweit sie von mir untersucht wurden, in conc. Schwefelsäure bimolekular; wenigstens gilt dies nach meinen Versuchen für Amylalkohol und verschiedene Oxyanthrachinone, die ich der Freundlichkeit des Herrn Prof. Liebermann verdanke; ferner auch für Sulfosäuren, als deren Repräsentant die leicht rein zu erhaltende Mesitylensulfosäure gewählt wurde.

Amylalkohol: $C_5H_9 \cdot OH$ = 86 100 gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.0340	0.076	147.6	$2 \times 86 = 172$	— 16.5
2.	0.1318	0.288	150.4	172	— 14.3
3.	0.2338	0.394	158.7	172	— 8.3
4.	0.2330	0.490	156.3	172	— 10.0

Der Amylalkohol wurde mit einer Ostwald'schen Pipette langsam in das Lösungsmittel eingeführt. Selbstverständlich wird hierbei Amylschwefelsäure und damit gleichzeitig Wasser gebildet werden und die gefundene Depression grössten Teils von diesem Produkte herrühren. Berechnet man z. B. bei Versuch 3. die bei der Esterbildung von 0.2338 gr Alkohol ausgetretene Menge = w Wasser und ermittelt die durch das Wasser bedingte Depression Δ_w, so ergibt sich: 0.2338 gr Alkohol = 0.049 gr Wasser = 0.285 Δ_w. Würde man nun diese Depression Δ_w von der gefundenen Δ_a = 0.394 abziehen, so bliebe für die Depression des Amylalkohols resp. der Amylschwefelsäure $\Delta_{(a-w)}$ = 0.109 übrig. Wollte man aber $\Delta_{(a-w)}$ in die Formel statt Δ_a = einsetzen, so würde dadurch das gesuchte Molekulargewicht für Amylalkohol statt kleiner, erheblich grösser gefunden werden. Man sieht hieraus, dass sich aus dieser nächst liegenden Annahme das gefundene doppelte Molekulargewicht des Amylalkohols nicht erklären lässt.

Alizarin: $C_{14}H_8O_4$ = 240 — 100 gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.2990	0.170	579.0	2×240 = 480	— 21
2.	0.3040	0.189	529.5	480	— 13
3.	0.0975	0.057	563.1	480	— 17

Anthrarufin: $C_{14}H_8O_4$ = 240 — 100 gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Aenge.:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.1812	0.105	570.8	2×240 = 480	+ 19
2.	0.0966	0.061	519.4	480	+ 8
3.	0.2508	0.156	530.8	480	+ 11

Naphtazarin: $C_{14}H_{10}O_6$ 274 — 100 gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.2120	0.130	536.9	2×274 = 548	— 2
2.	0.0944	0.065	473.1	548	— 13
3.	0.1062	0.069	506.7	548	— 7

Dass alle diese Körper durch conc. Schwefelsäure unter den Versuchsbedingungen nicht merklich sulfurirt werden, wurde dadurch vor den Molekulargewichts-Bestimmungen festgestellt, dass sie durch Wasser aus ihrer schwefelsauren Lösung unverändert wieder ausgefällt wurden, beziehungsweise, dass in der wässrigen Lösung durch Abstumpfen der Säure mit Baryt, nur Spuren von wasserlöslichen Bariumsalzen vorhanden waren. Diese Körper erwiesen sich den gefundenen Zahlen entsprechend als bimolekular.

Mesitylensulfosäure: $C_9H_{12}SO_3 = 190$ 100 gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.2470	0.223	356.8	$2 \times 190 = 380$	— 6.5
2.	0.5245	0.429	402.6	380	+ 6
3.	0.3864	0.354	368.4	380	— 3.1

Dieser Körper wurde dargestellt durch Sulfuriren von reinem Mesitylen mit conc. Schwefelsäure. Das Endprodukt wurde drei- bis viermal umkrystallisirt, vom Smp. = 77 erhalten, und vor den Versuchen über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Ihm kommt den Versuchen zufolge eine bimolekulare Formel zu.

B. Stickstoffhaltige organische Verbindungen

erscheinen, so weit sie untersucht sind, in conc. Schwefelsäure bimolekular. Dies gilt sowohl für schwache Basen wie Diphenylamin, als auch für stickstoffhaltige Ureïde, wie Methyluracil, Harnsäure und Trimethylharnsäure.

Diphenylamin: $(C_6H_5)_2 \cdot NH = 169$ 100 gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.1278	0.119	353.5	$2 \times 169 = 338$	+ 4.3
2.	0.1020	0.093	361.0	338	+ 6.3
3.	0.4301	0.405	349,6	338	+ 3.9

Methyluracil: $C_5H_6N_2O_2$ = 126 100 gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.1212	0.141	283.0	2×126 = 252	+ 10.9
2.	0.1370	0.172	262.2	252	+ 3.8
3.	0.2591	0.318	268.2	252	+ 6

Harnsäure: $C_5H_4N_4O_3$ = 168 100 gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.0910	0.078	384.1	2×168 = 336	+ 12.5
2.	0.0954	0.093	337.7	336	+ 0.5
3.	0.1404	0.139	332.5	336	— 1
4.	0.1860	0.187	327.4	336	— 2.6

Trimethylharnsäure: $C_8H_{10}O_3N_4$ = 210 100 gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.0836	0.074	371.9	2×210 = 420	— 12.9
2.	0.0650	0.057	375.4	420	— 11.9
3.	0.1240	0.111	367.7	420	— 14.2

Auch bei diesen hier angeführten Körpern, die in conc. Schwefelsäure sich bimolekular erweisen, dürfte die Annahme einer stattgefundenen Salzbildung keine genügende Erklärung für das gefundene hohe Molekulargewicht geben, da das bei der Salzbildung abgespaltene Wasser die Depression nur vergrössert, damit aber das gefundene Molekulargewicht verkleinert haben würde.

An die eben erwähnten Körper schliesst sich die Cyanursäure in soferne an, als sie in conc. Schwefelsäure ebenfalls bimolekular, d. i. als Molekül von der Form $(C_3N_3O_3H_3)_2$ vorhanden ist.

Cyanursäure: $(C_3N_3O_3H_3) = 129$ 100 gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.4740	0.583	267.6	$2 \times 129 = 258$	+ 3.5
2.	0.2336	0.277	277.6	258	+ 7.
3.	0.2616	0.316	272.5	258	+ 5.3
4.	0.3553	0.459	254.8	258	— 1.2
5.	0.1801	0.231	258.1	258	+ 0.1

Trimethylisocyanurat: $(CO \cdot N CH_3)_3 = 171$ 100 gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.5150	0.150	1128.4	$6 \times 171 = 1026$	+ 9.9
2.	0.3435	0.096	1177.9	1026	+ 14.9
3.	0.2987	0.100	983.3	1026	— 4.3

Dieser Isocyanursäureester ist also merkwürdiger Weise weder als normales Molekül $(CO)_3 \cdot (NCH_3)_3$, noch entsprechend der Cyanursäure selbst als verdoppeltes Molekül $[(CO)_3 \cdot (NCH_3)_3]_2$, sondern als sechsfaches Polymeres vorhanden.

C. Stickstoffhaltige Sulfosäuren.

Dieselben treten, soweit untersucht, als trimolekulare Verbindungen auf, wie aus den folgenden Versuchen mit Sulfanilsäure, Pyridin-meta-sulfosäure und Diazobenzolsulfosäure hervorgeht.

Sulfanilsäure: $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HSO_3 = 173$ 100 gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.2100	0.141	490.3	$3 \times 173 = 519$	— 5
2.	0.2171	0.173	413.1	519	— 20
3.	0.2603	0.199	430.6	519	— 15

Pyridin-meta-sulfosäure: $C_5H_4N \cdot HSO_3 = 159$ 100gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.3904	0.276	465.6	$3 \times 159 = 477$	— 2.4
2.	0.1284	0.072	587.1	477	+ 18.7
3.	0.1614	0.115	462.0	477	— 3.2

Diazobenzolsulfosäure: $C_6H_4N_2SO_3 = 184$ 100gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.2483	0.133	614.6	$3 \times 184 = 552$	+ 11
2.	0.4415	0.240	605.6	552	+ 10

IV. Organische Verbindungen von unbekanntem oder zweifelhaftem Molekulargewicht.

Die Zahl der in keiner anderen Flüssigkeit löslichen Körper, die eine Molekulargewichtsbestimmung in conc. Schwefelsäure zulassen, ist ziemlich gering, denn viele derselben lösen sich überhaupt nicht in Schwefelsäure, oder aber werden durch die Einwirkung der Säure in einschneidender Weise mehr oder weniger rasch zersetzt. Dies gilt für Methylmetaldehyd, Metaldehyd, Metachloral, Metastyrol, Disagryl, Paraformaldehyd, Kautschuk und Glycogen, die aus genannten Gründen sich den Versuchen entzogen.

Monomolekular sind Coerulignon, Carminsäure und Curcumin, wie aus folgenden Tabellen ersichtlich ist.

Coerulignon: $C_{16}H_{16}O_6 = 304$ 100gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.1038	0.150	227.8	304	— 27
2.	0.2222	0.213	343.4	304	+ 13
3.	0.0520	0.075	228.2	304	— 27

Hiernach ist Coerulignon, das ich Herrn Prof. Liebermann verdanke, wie schon vermuthet, monomolekulares Hexaoxydiphenyl-chinon.

Carminsäure: $C_{17}H_{18}O_{10} = 382$ 100 gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.0364	0.034	352.4	382	— 8
2.	0.0726	0.070	341.4	382	— 11
3.	0.1420	0.138	337.9	382	— 12

Ebenfalls ein Präparat von Prof. Liebermann, ist gleich dem Coerulignon monomolekular.

Curcumin: $(C_{14}H_{14}O_4)x = 246x$ 100 gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.1103	0.129	281.5	$x = 1$; 246	+ 12.6
2.	0.1350	0.196	226.7	246	— 8.5
3.	0.0912	0.119	252.3	246	+ 2.5

Dieses Präparat wurde in möglichster Reinheit von Schuchardt, (Görlitz) bezogen und direkt verwendet, nachdem ich mich davon überzeugte, dass sich dasselbe ohne Rückstand klar löste.

Dimolekular erscheint das mir ebenfalls von Herrn Prof. Liebermann freundlichst überlassene

Truxon: $(C_9H_6O)x = 130x$ 100 gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.0670	0.083	265.7	$x = 2$; 260	+ 2
2.	0.0790	0.096	270.9	260	+ 4
3.	0.0223	0.028	262.2	260	+ 0.8
4.	0.0893	0.114	257.9	260	— 0.8
5.	0.1460	0.178	270.0	260	+ 3.7

Durch Wasserzusatz fällt das Präparat aus der schwefelsauren Lösung unverändert wieder aus. Die vielfach diskutirte Frage nach dem Molekulargewicht des Truxons und der Truxillsäure dürfte damit erledigt sein. Es besitzt dieselbe Molekular-

grösse wie die Truxillsäure, nämlich die dimoleculare Formel entsprechend den Vermuthungen von Manthey [1]) und trotz des Uebergangs von Truxon in Tribenzoylenbenzol [2]).

Cyamelid wurde nach einer noch nicht veröffentlichten Vorschrift von Hantzsch und Hofmann aus Kaliumcyanat und Oxalsäure in reinstem Zustand gewonnen; es löst sich, entsprechend der Angabe dieser beiden Autoren, in Schwefelsäure zwar nur langsam und in geringer Menge, aber doch unverändert auf, da es durch Wasser vollständig wieder gefällt wird.

Cyamelid: $(HCNO)x = 43x$ 100 gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.1088	0.254	141.0	$x = 3$; 129	+ 9
2.	0.1024	0.290	116.2	129	— 10
3.	0.0630	0.197	105.3	129	— 19
4.	0.2028	0.554	120.4	129	— 7
5.	0.1004	0.285	116.0	129	— 11

Cyamelid ist also in concentrirter Schwefelsäure als Molekül von der Formel $C_3N_3O_3H_3$ enthalten, was für eine Auffassung als Tricarbimid spricht, während Cyanursäure (wohl als Hydroxylverbindung) nach den oben angeführten Bestimmungen als Doppelmolekül $(C_3N_3O_3H_3)_2$, und Trimethylisocyanurat gar als versechsfachtes Molekül $[CON(CH_3)_3]_6$ vorhanden ist.

Ein einziges Mal wurde auch ein Präparat von Cyamelid untersucht, das, obgleich es äusserlich von den übrigen nicht zu unterscheiden war, ein der Formel CONH entsprechendes kleinstes Molekulargewicht ergab:

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
6.	0.0898	0.840	35.3	$x = 1$; 43	— 18
7.	0,0798	0.581	45.1	43	+ 5

Dieses sonderbare Verhalten konnte jedoch bei anderen Präparaten nicht wieder beobachtet werden.

[1]) Berichte 33. pag. 3083.
[2]) ibid.

V. Kohlehydrate.

Die Kohlehydrate liefern, soweit sie untersucht werden konnten, d. i. ohne direkt erkennbare Verkohlung in conc. Schwefelsäure löslich waren, ein sehr merkwürdiges Ergebnis. Gleich dem oben erwähnten Traubenzucker, erscheinen die an sich zweifellos hoch molekularen Kohlehydrate, wie Stärke und Cellulose in concentrirter Schwefelsäure monomolekular.

Für die Versuche mit Stärke wurde ein sehr reines Präparat verwandt, das bei 120° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet war. Die Stärke löste sich in conc. Schwefelsäure in der Kälte fast farblos und ohne Verzuckerung auf, da durch nachherigen Zusatz von Fehling'scher Lösung letztere nicht reduzirt wurde.

Stärke: $(C_6H_{10}O_5)x = 162x$ 100 gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.2532	0.693	120.3	$x = 1$; 162	— 34.6
2.	0.0660	0.187	116.2	162	— 39
3.	0.1266	0.298	140.3	162	— 16

Als Cellulose wurde reinste Baumwolle verwendet, die nacheinander mit Natronlauge, Salzsäure, Alkohol und Aether tüchtig gewaschen, und nach dem Trocknen mit trockner staubfreier Luft ausgeblasen worden war. Die Cellulose löste sich farblos in conc. Schwefelsäure auf und fiel, wie bekannt ist, durch Wasserzusatz als Amyloid aus, ebenfalls ohne dass Zucker durch Fehling'sche Lösung nachgewiesen werden konnte.

Cellulose: $(C_6H_{10}O_5)x = 162x$ 100 gr Lösungsmittel.

Versuch:	Angew. Menge:	Depression:	gef. Mol.-Gew.:	berechn. Mol.-Gew.:	Fehler %:
1.	0.2130	0.407	172.3	$x = 1$: 162	+ 6
2.	0,2728	0.518	173.4	162	+ 6.6
3.	0.3678	0.742	167.2	162	+ 3
4.	0.3758	0.868	141.9	162	— 13
5.	0.5012	1.223	134.9	162	— 20.9
6.	0.4800	1.050	150.5	162	— 8

Auch hier dürfte das gefundene, überraschend kleine Molekulargewicht, das der monomolekularen Formel $C_6H_{10}O_5$ entspricht, keinesfalls mit dem wirklichen Molekulargewicht der Cellulose übereinstimmen, da zahlreiche Gründe und verschiedene neuere Untersuchungen z. B. von A. Nastjukow [1]) für ein sehr hohes Molekulargewicht sprechen.

Es müssen aber auch mit der Cellulose durch die conc. Schwefelsäure Veränderungen stattgefunden haben, ähnlich wie mit der Stärke, die jene abnorm grosse Depression verursachen. Auch deutet der Umstand, dass Cellulose erst nach Einwirkung von conc. Schwefelsäure, mit Jod die bekannte Blaufärbung der Stärkereaction gibt und aus dieser schwefelsauren Lösung als Amyloid gefällt wird, darauf hin, dass man in der Lösung nicht reine Cellulose, sondern wohl einen der Stärke sehr ähnlichen Körper vor sich hat.

Auffallend bleibt aber jedenfalls, dass der Zustand, in welchem Stärke und Cellulose in conc. Schwefelsäure vorhanden sind, auf das kleinste Molekulargewicht $C_6H_{10}O_5$ zu beziehen ist.

Zum Schlusse seien die auf ihr Molekulargewicht in conc. Schwefelsäure untersuchten Körper, nach der Grösse der gefundenen Molekulargewichte angeordnet, zusammengestellt:

I. Monomolekular: Phenantrenchinon, Antrachinon, Benzoësäure, Traubenzucker, Cellulose, Stärke, Cörulignon, Carminsäure und Curcumin.

II. Bimolekular: Bariumsulfat, Kaliumbisulfat, Tellur, Amylalkohol, Alizarin, Anthrarufin, Naphtazarin, Mesitylensulfosäure, Diphenylamin, Methyluracil, Harnsäure, Trimethylharnsäure, Cyanursäure und Truxon.

III. Trimolekular: Wasser, Phosphorige Säure, Sulfanilsäure, Pyridinmetasulfosäure, Diazobenzolsulfosäure und Cyamelid.

IV. Hexamolekular: Trimethylisocyanurat.

---

[1]) Central-Blatt 1901, pag. 99.

Methode von Nernst.

Zum Schlusse seien die Ergebnisse der Methode der Löslichkeitserniedrigung mitgeteilt.

Wie schon erwähnt, führte diese Methode leider zu keinem günstigen Resultat. Die Hauptursache davon mag wohl darin begründet sein, dass unsere sonst indifferentesten Lösungsmittel conc. Schwefelsäure gegenüber doch nicht indifferent genug sind und Zersetzung erleiden, oder sich mit conc. Schwefelsäure überhaupt nicht mischen. Die bei einigen Lösungsmitteln eingetretene scheinbare Lösung dürfte lediglich auf eine Suspension der Schwefelsäure in dem zweiten Lösungsmittel zurückzuführen sein, die je nach der Natur der Mischflüssigkeit, oder Form des Mischcylinders schneller oder langsamer verschwindet. Daraus würde sich die Inconstanz der relativen Löslichkeit wohl erklären lassen, wie ich sie bei einigen Lösungsmitteln wie Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff u. s. w. beobachtet habe, sehen wir vorläufig von einer Zersetzung ab.

Ausser den eben angeführten Lösungsmitteln wählte ich noch Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Phenol, Toluol, Xylol, Nitrobenzol, Aethylenbromid, und absoluten Aether. Wie qualitative Versuche ergaben, wurden ausser Schwefelkohlenstoff, der sich mit conc. Schwefelsäure überhaupt nicht mischt, alle anderen oben genannten Lösungsmittel von 100%iger ja selbst 95%iger Schwefelsäure angegriffen und dadurch für die nachfolgenden Untersuchungen unbrauchbar.

Am geeignetsten erschienen anfangs Tetrachlorkohlenstoff: CCl_4, Chloroform: $HCCl_3$ und Benzol: C_6H_6, die deshalb auch für die quantitativen Versuche ausschliesslich Verwendung fanden.

Die Versuche selbst wurden kurz in folgender Weise ausgeführt:

Es wurden 10 ccm conc. Schwefelsäure mit 20 ccm des Lösungsmittels, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, in einem 100 ccm fassenden Tropftrichter mit gut eingeschliffenem Stopfen ca. 1 Stunde lang tüchtig auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Nach klarer Schichtenbildung wurde die Schwefelsäure abgelassen und vorsichtig von oben 5 ccm Mischflüssigkeit (in diesem Falle Tetrachlorkohlenstoff) mit der Pipette herausgenommen; dabei tauchte die Mündung der Pipette gerade eben in die Flüssigkeit ein. Diese 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden dann mit 25 ccm Wasser längere Zeit kräftig durchgeschüttelt und mit einer $\frac{N}{100}$ Sodalösung der Schwefelsäuregehalt in demselben durch Titration bestimmt. In der gleichen Weise wurden nunmehr 10 ccm conc. Schwefelsäure mit 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff nach Zusatz von 0.4582 gr Harnsäure behandelt, die Schwefelsäure abgelassen, 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit $\frac{N}{100}$ Sodalösung titrirt, um aus der Differenz der Anzahl verbrauchter ccm Sodalösung im 1. und 2. Falle die relative Löslichkeitsverminderung zu ermitteln. Indessen konnte ich, selbst zwischen zwei genau unter denselben Bedingungen erfolgten Parallelversuchen, keine übereinstimmenden Resultate erzielen.

Schliesslich wurden die Versuchsbedingungen derart variirt, dass beide Flüssigkeiten, statt bei Zimmertemperatur, in einem Thermostaten bei 25° gemischt und nach dem Absitzen teils sofort, teils erst nach einigen Stunden oder Tagen getrennt wurden; allein auch dabei gelangte ich zu keinen übereinstimmenden Resultaten.

Im Folgenden gebe ich die bei meinen Versuchen gefundenen Zahlen:

I. Serie.

Zur Verwendung gelangte stets 100 %ige Schwefelsäure.

a. **Versuch mit Kohlenstofftetrachlorid:**

10 ccm Schwefelsäure + 20 ccm Kohlenstofftetrachlorid wurden in der Schüttelmaschine 1 h lang geschüttelt; nach dem Absitzen sofort getrennt und titrirt.

5 ccm Kohlenstofftetrachlorid nach Zusatz von 25 ccm Wasser verbr.	1.36 ccm	$\frac{N}{100}$ Soda
	2.08 „	„ „
	1.62 „	„ „

b. **Versuch mit Chloroform:**

10 ccm Schwefelsäure + 20 ccm Chloroform genau wie bei a behandelt.

5 ccm Chloroform nach Zusatz von 25 ccm Wasser verbr.	11.18 ccm	$\frac{N}{100}$ Soda
	9.87 „	„ „
	12.20 „	„ „

c. **Versuch mit Benzol;**

10 ccm Schwefelsäure + 20 ccm Benzol genau bei a behandelt.

5 ccm Benzol nach Zusatz von 25 ccm Wasser verbr.	16.65 ccm	$\frac{N}{100}$ Soda
	16.01 „	„ „
	15.85 „	„ „

II. Serie.

Es wurde wieder 100 %ige Säure verwendet, die Flüssigkeiten im Thermostaten 25 ° gemischt und die Tritationen in verschiedenen Zeitintervallen vorgenommen; ich gebe hier einige Zahlen:

Zeit in Tagen:	1	3	3	5	3	4
5 ccm Lösungsmittel:	CCl_4	CCl_4	$HCCl_3$	$HCCl_3$	C_6H_6	C_6H_6
verbr. $\frac{N}{100}$ Na_2CO_3:	2.14	4.7	11.3	12.8	16.16	17.84

Die aus den Zahlen ersichtliche Zunahme des Schwefelsäure-Gehalts in den Lösungsmitteln, lässt vermuten, dass letztere doch im Laufe der Zeit durch die Schwefelsäure Veränderungen erleiden.

III. Serie.

Dieselben Versuche wurden in der gleichen Weise mit 59 %iger Schwefelsäure ausgeführt.

Parallelversuche A und B ergaben folgende Werte:

5 ccm Lösungsmittel:		verbr. ccm $\frac{N}{100}$ Soda:		nach Tagen:
		A	B	
1.	$HCCl_3$	12.31	11.90	3
2.	$HCCl_3$	13.40	14.82	2
3.	$HCCl_3$	18.54	16.7	7
4.	CCl_4	1.52	4.34	3
5.	CCl_4	2.83	3.28	4
6.	CCl_4	2.16	1.96	3
7.	H_6C_6	13.90	12.90	2
8.	H_6C_6	14.23	13.78	3
9.	H_6C_6	15.82	15.15	4
10.	H_6C_6	23.68	17.4	14

Auch diese Zahlen dürften zur Genüge beweisen, dass eine Gesetzmässigkeit bei dem Lösungsvorgang nicht zu beobachten ist. Ein speziell beim Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform beobachteter stechender Geruch dürfte entschieden für eine langsam eintretende Zersetzung dieser Lösungsmittel selbst durch 95 %ige Schwefelsäure sprechen und damit deren Unbrauchbarkeit für diese Methode darthun.

Schliesslich sei noch eine

IV. Serie

von Versuchen angeführt, bei der in Paralleluntersuchungen A und B, ohne Rücksicht auf die Temperatur, die Lösungsmittel gleich getrennt und titrirt wurden.

5 ccm Lösungsmittel:	verbr. ccm $\frac{N}{100}$ Soda:	
	A	B
1. C_6H_6	8.95	7.30
2. C_6H_6	3.4	3.1
3. CCl_4	21.4	47.2
4. CCl_4	19.9	31.4
5. $HCCl_3$	11.38	12.2
6. $HCCl_3$	10.04	12.96

In Anbetracht dieser enormen Differenzen, selbst bei Parallelversuchen, schien es zwecklos, die Untersuchungen weiter durchzuführen, zumal sich bei denselben, ausser den bereits vorgenommenen Aenderungen in Bezug auf Concentration der angewandten Schwefelsäure, Temperatur und Zeit, bei und nach welcher die Titration ausgeführt wurde, nichts weiter variiren liess. Daher wurden die Versuche abgebrochen.

Lebenslauf.

Ich, Eduard Moufang, Sohn des verstorbenen Kaufmanns Friedrich Moufang und der Frau Elisabeth Moufang, geb. von Moers, bin am 5. November 1874 zu Palermo (Sicilien) geboren. Meine Confession ist die katholische. Meine Vorbildung genoss ich vom Jahre 1885—1887 am Gymnasium zu Frankfurt a./M. Vom Jahre 1887—1895 besuchte ich das humanistische Gymnasium resp. das kgl. Realgymnasium zu Würzburg. Letzteres musste ich im Mai 1895 wegen Krankheit verlassen. Bis zum Sommer 1897 arbeitete ich privatim für das Absolutorialexamen, und besuchte während der Monate September 1896 bis März 1897 die Ober-Prima des Realgymnasiums zu Cassel. Im Sommer 1897 liess ich mich an der Würzburger Universität immatriculieren, und arbeitete anfangs unter Herrn Prof. W. Wislicenus, später bis zum Sommer-Semester 1901 unter Herrn Prof. A. Hantzsch. Während des Wintersemesters 1898/99 und Sommersemesters 1899 bereitete ich mich zur Absolutorialprüfung vor, die ich im Sommer 1899 am kgl. Realgymnasium dahier bestand.

Während meiner Studienzeit in Würzburg besuchte ich die Vorlesungen, beziehungsweise Practica der Herren Professoren und Docenten:

Dr. Hantzsch, Dr. Kraus, Dr. Ley, Dr. Medicus, Dr. Reitzenstein, Geheimrat Dr. Röntgen, Dr. G. Schanz, Dr. Tafel, Dr. Wien, Dr. W. Wislicenus und Dr. Zehnder.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen meinen hochverehrten Lehrern auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.